

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214120

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C E S	9267-4F		
B 2 9 C 55/12		7258-4F		
C 0 8 J 3/24	C E T Z	9268-4F		
	C E Y Z	9268-4F		
C 0 8 L 23/12	L D D	7107-4J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-56091

(22)出願日 平成4年(1992)2月7日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 朝倉 正芳

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 田中 茂

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 竹内 雅則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74)代理人 弁理士 伴 俊光

(54)【発明の名称】 二軸配向ポリプロピレンフィルム

(57)【要約】

【目的】 透明性、耐スクラッチ性に優れた二軸配向ポリプロピレンフィルムを提供する。

【構成】 不活性有機高分子架橋粒子を0.01~0.3重量%含有する二軸配向ポリプロピレンフィルムであって、該不活性有機高分子架橋粒子の平均粒径が0.5~7 μ mである二軸配向ポリプロピレンフィルム。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性有機高分子架橋粒子を0.01～0.3重量%含有する二軸配向ポリプロピレンフィルムであって、該不活性有機高分子架橋粒子の平均粒径が0.5～7 μ mであることを特徴とする二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項2】 前記不活性有機高分子架橋粒子がスチレン-ジビニルベンゼン共重合体である請求項1の二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項3】 前記不活性有機高分子架橋粒子が架橋ポリメチルメタクリレートである請求項1の二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリプロピレンフィルム、更に詳しくは、包装用、工業用フィルムなどとして好適なポリプロピレンフィルムに関するものである。

【0002】

【従来技術】二軸配向ポリプロピレンフィルムは、透明性、機械的特性、防湿性などに優れ、包装用途などに広く用いられるが、コーティング、印刷、蒸着、あるいは製袋などの加工適性を改良するために、フィルム表面の滑性が要求される。その手段として、不活性無機粒子、例えばゼオライト（特公昭61-16617号公報）、炭酸カルシウム、天然シリカ、合成シリカなどをフィルム中に含有せしめ、フィルム表面に滑性を付与させる方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の従来技術によるポリプロピレンフィルムでは、コーティング、印刷、蒸着、あるいは製袋などの加工工程、特に製袋時の折曲げ工程でのフィルムと折曲げ治具との摩擦、あるいはフィルム同士の摩擦で、フィルム表面に傷が入り易く、また添加した粒子が脱落し易いなどの問題があり、それによって、フィルムの透明性が損なわれやすいという欠点がある。

【0004】本発明は、かかる問題を解消せしめ、耐スクラッチ性、透明性に優れた二軸配向ポリプロピレンフィルムを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、不活性有機高分子架橋粒子を0.01～0.3重量%含有する二軸配向ポリプロピレンフィルムであって、該不活性有機高分子架橋粒子の平均粒径が0.5～7 μ mであるものから成る。

【0006】本発明においてポリプロピレン（以下PPと略称することもある。）とは、結晶性ポリプロピレンであり、プロピレンの単独重合体、あるいはエチレン、ブテン-1などの α -オレフィンと5重量%以下の共重

合体も含まれる。また、該PPの極限粘度 $[\eta]$ が1.4～2.3dl/g、メルトフローインデックス(MFI)が1.0～10g/10分、アイソタクチックインデックス(II)が95%以上、より好ましくは96.0～99.9%の範囲がフィルム表面の耐スクラッチ性向上の点から好ましい。また、該PPにエチレン- α -オレフィン共重合体を、好ましくは0.5～10.0重量%、より好ましくは1.0～7.0重量%の範囲で添加することが良く、またエチレンの共重合比は70～90重量%の範囲が好ましい。 α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘキセンなどのモノマーが挙げられる。

【0007】本発明で用いる不活性有機高分子架橋粒子とは、真球に近い粒子であって、おおそ長径と短径の比（真球度）が1.0～2.0の範囲のものが好ましい。また粒子がフィルム中に存在した時の粒子の真球度は1.1～2.0の範囲が好ましい。これらの球状粒子は粒子の重合段階で生成されるもので、架橋高分子を粉碎して、粒子化し、分級して得られた粒子は、本発明の効果が得られにくいので好ましくない。不活性有機高分子架橋粒子としては、例えばスチレン-ジビニルベンゼン共重合体粒子、架橋ポリメチルメタクリレート粒子などが挙げられる。

【0008】本発明に用いる不活性有機高分子架橋粒子は、プロピレン単独重合体であるホモPP（無機、有機などの粒子及び結晶核剤などを含まない）に粒子を0.3重量%程度含有せしめた場合、該ポリマーの125℃の温度でのDSC等温結晶化曲線のピークまでの時間が、用いたホモPPの125℃の温度でのDSC等温結晶化曲線のピークまでの時間より小さくならない（ホモPPの結晶化速度を速めない）粒子が、フィルムの耐スクラッチ性を改良することから好ましい。

【0009】本発明に用いる不活性有機高分子架橋粒子の平均粒径は、0.5～7 μ mである必要があり、好ましくは1.0～6 μ mの範囲である。平均粒径が上記範囲より大きいと耐スクラッチ性が不良となるので好ましくない。また平均粒径が上記範囲より小さいと、粒子が凝集しやすくなり、耐スクラッチ性が不良となるので好ましくない。

【0010】本発明のフィルムには、不活性有機高分子架橋粒子が0.01～0.3重量%、好ましくは0.02～0.2重量%含有されていることが必要である。含有量が上記範囲より大きいと耐スクラッチ性が不良となるので好ましくない。また含有量が上記範囲より小さいと耐スクラッチ性が不良となるので好ましくない。また、不活性有機高分子架橋粒子は、フィルム中の含有量が上記範囲内であれば、本発明の範囲内の平均粒径を持つ粒子を2種類以上用いると、フィルムの耐スクラッチ性が一層良好となるのでより好ましい。

【0011】本発明に用いる不活性有機高分子架橋粒子

(3)

の耐熱温度としては、380℃以上がフィルムの押出成形時のトラブルを回避する上で好ましい。

【0012】本発明に用いる不活性有機高分子架橋粒子の重合は、一般的な乳化重合によって得られる。例えばスチレンとジビニルベンゼンを重合開始剤とともに乳化重合し、スチレンとジビニルベンゼンの組成を変えることで粒子の架橋度を変更でき、粒子硬度の異なるものが得られる。本発明では架橋剤としては2重量%以上添加されて重合した共重合体粒子が望ましい。一方架橋ポリメチルメタクリレートの架橋剤としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどが用いられるが、好ましくはエチレングリコールジメタクリレートが用いられる。

【0013】本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムとは、不活性有機高分子架橋粒子を含有したPPチップをシート状に熔融押出し、二軸方向に延伸し、分子配向を付与したフィルムであり、その構成として、単膜フィルム又はポリプロピレンフィルムの少なくとも片面に不活性有機高分子架橋粒子を含有したPPを積層した複合フィルム等が例示できる。複合フィルムの場合、その積層厚みは0.5～3μmの範囲が好ましい。

【0014】本発明のフィルムの平均表面粗さは特に限定されないが、0.02～0.08μmの範囲にある場合に耐スクラッチ性がより一層良好となるので好ましい。

【0015】本発明のフィルムの静摩擦係数は特に限定されないが、0.3～0.7の範囲にある場合に耐スクラッチ性がより一層良好となるので好ましい。

【0016】本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムのIIは、好ましくは85～99%、より好ましくは90～98%の範囲が良い。また下式(1)で示されるフィルムの配向度(ΔN)は、好ましくは0.008～0.014、より好ましくは0.009～0.012の範囲が耐スクラッチ性の点で好ましい。

$$\Delta N = (N_{MD} + N_{TD}) / 2 - N_{ZD} \quad (1)$$

N_{MD} ＝長手方向の屈折率

N_{TD} ＝幅方向の屈折率

N_{ZD} ＝厚さ方向の屈折率

【0017】ポリプロピレンは、他のポリマー(例えばポリエチレンテレフタレート)とは異なり疎水性であり、かつ結晶化速度も速いことから、本発明に好ましく用いられる粒子としては、結晶化しにくいポリマーから生成される架橋粒子であって、かつ粒子表面が疎水性

(水酸基、カルボキシ基などの極性基ができるだけ含まれない)の粒子が良い。また二軸配向フィルムとする製造方法において、ポリプロピレンは延伸面積倍率が大きいことから、延伸工程で粒子が変形(たとえば楕円状に変形)しうる弾性を有し、比較的大きめの粒径の架橋粒子が好ましく用いられる。

【0018】次に、本発明のフィルムの製造方法について説明する。まず、所定のPPに不活性有機高分子架橋粒子を含有せしめる方法として、PPに架橋粒子の粉末を混合し、二軸押出機などを用いて熔融混合する方法や、あるいはベント式二軸押出機を用いて熔融混合する方法、例えばまずPPを押出機に供給した後、別の注入口より架橋粒子の粉末の分散液(溶媒として、例えば水、エチレングリコールなどの有機溶媒など)を定量供給し、真空下で溶媒を除去しながら、熔融混合する方法を用いることができる。本発明のフィルムを製造するにはベント式二軸押出機を用いる方法が好ましい。

【0019】また、粒子の含有量を調節する方法としては、粒子濃度が0.2～1.0重量%程度の高濃度のマスターベレットを製膜時に希釈する方法を用いるのが本発明の効果を一層大きくする上で好ましい。

【0020】次に、このPPチップを押出機に供給し、濾過フィルターを経た後、260～320℃の温度でスリット状口金から熔融押出し、冷却固化せしめ、未延伸フィルムを作る。また、複合フィルムとする場合は、本発明の粒子を含有したPPチップと別のPPチップを別々の押出機に供給し、加熱熔融した後、短管内、あるいは口金内で、本発明のPP/別のPP、あるいは本発明のPP/別のPP/本発明のPPとなるようにに合流せしめ、スリット状口金から押出し、冷却固化せしめ、未延伸フィルムとする。

【0021】次に、この未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向せしめる。延伸方法は、逐次二軸延伸法、または同時二軸延伸法を用いることができる。逐次延伸法としては、まず、未延伸フィルムを90～140℃の温度に加熱し、長手方向に4～7倍延伸した後、冷却し、次いで、テンター式延伸機に導き、100～160℃の温度に加熱し、幅方向に8～12倍に延伸した後、100～160℃の温度で弛緩熱処理し、冷却する。

【0022】

【作用】本発明のフィルムにおいては、特定粒径の有機高分子架橋粒子を特定の量含有することで、有機高分子架橋粒子の特性が最大に発揮され、フィルム表面の耐スクラッチ性が向上し、含有せしめた粒子が脱落しにくくなるという効果が得られたものと推定される。

【0023】

【実施例】本発明の特性値は次の測定法による。

(1) 粒子の平均粒径

フィルムからPPをプラズマ低温灰化処理法(例えばヤマト化学製PR-503型)で除去し粒子を露出させる。処理条件はPPは灰化されるが有機高分子架橋粒子はダメージを受けない条件を選択する。これをSEM(走査型電子顕微鏡)で観察し、粒子の画像(粒子によってできる光の濃淡)をイメージアナライザー(例えばケンブリッジインストルメント製QTM900)に結び付け、観察箇所を変えて粒子数5000個以上で次の数

(4)

値処理を行ない、それによって求めた数平均径 D を平均粒径とする。

$$D = \sum D_i / N$$

ここで、 D_i は粒子の円相当径、 N は個数である。

【0024】(2) 真球度

上記(1)の測定において、下式で求められる個々の粒子の長径(平均値)/短径(平均値)の比である。

$$\text{長径} = \sum D_{1i} / N$$

$$\text{短径} = \sum D_{2i} / N$$

D_{1i} 、 D_{2i} はそれぞれ個々の粒子の長径(最大径)、短径(最小径)、 N は総個数である。

【0025】(3) 粒子の含有量

PPを溶解し不活性有機高分子架橋粒子は溶解させない溶媒で粒子を分離し、フィルムの全体重量に対する比率(重量%)をもって粒子含有量とする。複合フィルムの場合は、あらかじめフィルムの積層厚み比をSEM観察から測定し、積層部の粒子濃度に換算する。

【0026】(4) DSCの等温結晶化曲線のピーク

無機粒子、結晶核剤等を含まないPP(極限粘度、2.25 dl/g)に粒子濃度0.3重量%に含有せしめたチップをパーキンエルマー社製のDSC(示差走査熱量計) I I型を用いて、10mgの試料を320℃/分の昇温速度で280℃まで昇温し5分間保持した後、同速で冷却し、125℃で等温結晶化曲線をとる。ピークとは、この曲線の変曲点を言う。なおピークまでの時間とは、試料が冷却過程で125℃に到達した時点からピーク変曲点までの時間を指す。

【0027】(5) フィルムの静摩擦係数

ASTM-D1894-63に準じて、フィルム面を重ねて摩擦させた時の値を測定した。

【0028】(6) フィルムヘイズ

ASTM-D1003に準じて測定した。

【0029】(7) フィルムの平均表面粗さ

JIS-B-0601-1976に記載されているように、触針法で測定した中心線平均表面粗さ R_a で表わす。

【0030】(7) フィルム面の耐スクラッチ性

大英化学精器社製の学振型染色物摩擦堅牢度試験器“ラッピングテスター”にフィルムを張り付けて、荷重200gをかけ、フィルム面同士で20回摩擦した後、フィルムのヘイズの変化を測定し、次の基準で判定した。

(判定基準)

- ◎ : ヘイズの変化が0.7%以下
- : ヘイズの変化が0.8~1.5%
- △ : ヘイズの変化が1.6~2.4%
- × : ヘイズの変化が2.5%以上

【0031】(8) アイソタクチックインデックス(I I)

試料を130℃で2時間真空乾燥する。これから重量 W (mg)の試料をとり、ソックスレー抽出器に入れ沸騰

n -ヘプタンで12時間抽出する。次にこの試料を取り出しアセトンで十分に洗浄した後、130℃で6時間真空乾燥し、その後重量 W' (mg)を測定し、次式で求める。

$$I I (\%) = W' / W \times 100$$

【0032】(9) フィルムの配向度

Abbeの屈折計を用い、Na-D線を光源として、マウント液としてサリチル酸メチルを用いて、接眼レンズの偏光板の方向を変えて特定方向の屈折率を全反射法により測定する。

【0033】次に、本発明を実施例により説明する。

実施例1~5、比較例1~5

極限粘度2.25 dl/gのホモPP(I I=97%、MFI=1.5 g/10分)に表1に示すように粒子の種類、平均粒子径、含有量を変更して、あらかじめ熔融混合したPPチップを準備した。各々のチップを押出機に供給し、280℃の温度で熔融押し出し、スリット状口金を用いてシート状に成形した後、表面温度40℃のキャストイングドラムに巻き付け、スリット状のエアーノズルからの圧空を吹き付けながら冷却固化し、未延伸フィルムを得た。

【0034】この未延伸フィルムを加熱ロールを介して130℃の温度に加熱し、長手方向に5倍延伸して冷却した。引き続きこの延伸フィルムをテンターを用いて、160℃の温度に加熱し、幅方向に9倍延伸し、引き続き160℃の温度で幅方向に8%の弛緩を与えつつ熱固定して冷却し、フィルム厚さ20μmの二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られたフィルムの特性は表1の通りであった。

【0035】実施例6

実施例3のチップと比較例1のチップを別々の押出機に供給し、加熱熔融し、短管部で合流せしめた後、スリット状口金にてシート状に成形し、粒子含有層/粒子無添加層/粒子含有層の複合未延伸フィルムを得た。このシートを実施例1と同様にして二軸延伸、熱処理し、厚さ20μmの二軸配向ポリプロピレン複合フィルムを得た。粒子含有層の積層厚みは1.0μmとした。フィルムの特性は表1の通りであった。

【0036】実施例7

I Iが99.5%のPP(MFI=5 g/10分)にエチレン・プロピレン共重合体(プロピレン共重合量=20重量%)を3.0重量%と平均粒径2μmの架橋ポリスチレン粒子を0.03重量%とを配合したPPチップを準備し、実施例6と同様にして、複合未延伸フィルムを得た。このシートを加熱ロールを介して130℃の温度に加熱し、長手方向に5倍延伸し、冷却した。引き続き、実施例6と同様にして、厚さ20μmの二軸配向ポリプロピレン複合フィルムを得た。粒子含有層の積層厚みは1.5μmとした。フィルムの特性は表1の通りであった。

(5)

【0037】表1に示すように、本発明の範囲内のフィルムは、フィルムの透明性を悪化させることなく、フィルム表面の滑性、耐スクラッチ性が共に良好となることが判った（実施例1～5）。さらにPPの両面に積層した場合、その効果が大きい（実施例6）。特に実施例7は、粒子の配合効果を十分に発揮でき、耐スクラッチ性の良いフィルムを得ることができた。

【0038】しかし、比較例1では、粒子を添加しない

系のフィルムであり、フィルムの滑性が不良となり、フィルムの加工時にトラブルが起こりやすくなるので好ましくない。また比較例2～5は、含有する粒子の種類及び粒子径、含有量などのいずれかが本発明の範囲外であり、フィルムの耐スクラッチ性を満足することができないので好ましくない。

【0039】

【表1】

	粒子の内容			フィルム ヘイズ (%)	フィルムの 平均表面 粗さ Ra (μm)	フィルムの 静摩擦 係数	フィルムの耐スクラッチ性	DSC 等温結晶 化曲線 (分)	フィルムの II (%)	フィルムの 配向度
	粒子の種類	平均粒径 (μm)	含有量 (重量%)							
実施例1	架橋PS	1.0	0.05	1.2	0.024	0.58	○	—	96	0.0124
実施例2	架橋PS	2.0	0.05	1.0	0.028	0.54	○	12.5	—	—
実施例3	架橋PS	2.0	0.075	1.1	0.030	0.52	○	—	—	—
実施例4	架橋PS	2.0混	0.03	1.0	0.048	0.50	○	—	—	—
実施例5	架橋PMMA	5.0合	0.02	—	—	—	—	11.8	—	—
実施例6	架橋PS	2.0	0.05	1.1	0.028	0.56	○	—	—	—
実施例7	架橋PS	2.0	0.075	0.9	0.026	0.55	○	—	97	0.0111
	架橋PS	2.0	0.03	1.4	0.035	0.50	◎	—	—	—
比較例1	—	—	—	0.6	0.016	0.96	△	11.0	96	0.0128
比較例2	架橋PS	2.0	0.350	6.2	0.032	0.45	×	—	—	—
比較例3	架橋PS	8.0	0.050	3.5	0.132	0.43	×	—	—	—
比較例4	合成シリカ	2.0	0.050	1.8	0.042	0.62	×	7.8	—	—
比較例5	ゼオライト	2.0	0.050	1.6	0.032	0.56	×	7.6	—	—

架橋PS；スチレンージビニルベンゼン（5モル％）共重合体粒子
架橋PMMA；メチルメタクリレートーエチレングリコールメタクリレート（5モル％）共重合体粒子

(6)

【0039】

【発明の効果】本発明によるときは、含有する不活性有機高分子架橋粒子の平均粒径、添加量を特定の範囲として、フィルム加工工程での耐摩耗性（特に耐スクラッチ性）の良好な二軸配向ポリプロピレンフィルムとしたことで、各種用途での苛酷な加工条件、使用条件に対処で

きるものが得られた。また、耐スクラッチ性が改善されたので、フィルムの透明性が損なわれにくくなった。本発明フィルムの用途は特に限定されないが、包装用フィルム、プリントラミネート用フィルムとしてとくに有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B 2 9 K 23:00

105:16

B 2 9 L 7:00

4 F

C 0 8 L 23:10

25:00

33:12

English Translation of Specification of JP-A-05214120

[Title of the Invention]

Biaxially Oriented Polypropylene Film

[Abstract]

5 [Object] To provide a biaxially oriented polypropylene film excellent in transparency and scratch resistance.

[Constitution] Biaxially oriented polypropylene film containing 0.01 to 0.3 % by weight of inert organic polymer crosslinked particle, wherein the average particle
10 diameter of the inert organic polymer cross-linked particle is 0.5 to 7 μm .

[Scope of Claims for Patent]

[Claim 1] A biaxially oriented polypropylene film containing 0.01 to 0.3% by weight of inert organic polymer cross-linked particles, wherein the average particle
15 diameter of the inert organic polymer cross-linked particles is 0.5 to 7 μm .

[Claim 2] A biaxially oriented polypropylene film according to Claim 1, wherein the fore-mentioned inert
20 organic polymer cross-linked particle is a styrene-divinyl benzene copolymer.

[Claim 3]

A biaxially oriented polypropylene film according to Claim 1, wherein the fore-mentioned inert organic polymer cross-linked particle is a cross-linked polymethyl
25 methacrylate.

[Detailed Description of The Invention]

[0001][Field for Industrial Application]

The present invention relates to a polypropylene film,
and more specifically relates to a polypropylene film
suitable as a film for packaging and for industry, and
the like.

[0002]

[Prior Art]

A biaxially oriented polypropylene film is excellent
in transparency, mechanical property, moisture proofing
property and the like, and widely used for packaging use
and the like. However, the lubricity of a film surface
is required in order to improve the processing properties
of coating, printing, vaporizing or bagging and the like.
A method of bestowing the lubricity on a film surface by
letting inert inorganic particles, for example, such as
zeolite (JP-B61-16617), calcium carbonate, natural silica,
synthetic silica and the like be contained in a film has
been known as the procedures.

[0003]

[Problems to be Solved by The Invention]

However, the above-mentioned polypropylene film by a
conventional technology has problems that scratch is apt
to occur on the film surface by the friction of the film
with a folding zig or the friction of the films each other in
the processing steps of coating, printing, vaporizing or
bagging and the like, particularly in a folding step at
bagging, and the particles added are apt to drop away,

etc. Accordingly, it has a defect that the transparency of a film is easily damaged.[0004] The purpose of the present invention is to solve these problems and to provide a biaxially oriented polypropylene film excellent in scratch resistance and transparency.

[0005]

[Means for Solving Problems]

In order to attain the purpose, the biaxially oriented polypropylene film of the present invention is a biaxially oriented polypropylene film containing 0.01 to 0.3% by weight of an inert organic polymer cross-linked particles, wherein the average particle diameter of the inert organic polymer cross-linked particles is 0.5 to 7 μ m.

[0006]

The polypropylene (hereinafter, occasionally referred to as PP by abbreviation) is a crystalline polypropylene, and includes a homopolymer of propylene, or a copolymer of 5% by weight or less of α -olefin such as ethylene, 1-butene or the like. Further, the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the PP of 1.4 to 2.3dl/g, a melt flow index (MFI) of 1.0 to 10g/10min., and an isotactic index (II) of 95% or more, and more preferably 96.0 to 99.9% are preferable from the viewpoint of improving the scratch resistance of film surface. Further, 0.5 to 10.0% by weight and more preferably 1.0 to 7.0% by weight of an ethylene- α -olefin copolymer may be well to be added to the PP, and the copolymer ratio of ethylene is preferably 70 to 90% by weight. Examples

of the α -olefin include monomers such as propylene, 1-butene, hexene and the like.

[0007]

5 The inert organic polymer cross-linked particle used in the present invention is particles which are nearly a real sphere, and the ratio (degree of real sphere) of a long diameter to a short diameter is preferably a range of 1.0 to 2.0. Further, when the particles exist in a film, the degree of real sphere of the particles is a range of 1.0 to 2.0. These spherical particles are prepared at the polymerization step of the particles, and particles which were obtained by pulverizing, granulating and dispersing a cross-linked polymer are not preferable because the effect of the present invention is hardly obtained. 10 Examples of the inert organic polymer cross-linked particle include a styrene-divinyl benzene copolymer particle, a cross-linked polymethylmethacrylate particle and the like. 15

[0008]

20 When 0.3% by weight of the inert organic polymer cross-linked particle used in the present invention is contained in a homo PP (which does not contain particles such as inorganic, organic and the like, and a crystal nucleus agent) being a propylene homopolymer, particles in which a time till the peak of DSC isothermal crystallization curve at a temperature of 125°C of the polymer is not less than a time till the peak of DSC 25

isothermal crystallization curve at a temperature of 125°C of the homo PP used (which does not proceed the crystallization speed of the homo PP) are preferable because the scratch resistance of a film is improved.

5 [0009]

The average particle diameter of the inert organic polymer cross-linked particles used in the present invention is required to be 0.5 to 7 μm , and preferably 1.0 to 6 μm . When the average particle diameter is larger than the
10 above-mentioned range, it is not preferable because the scratch resistance becomes poor. Further, when the average particle diameter is smaller than the above-mentioned range, it is not preferable because the particle is apt to be coagulated and the scratch resistance becomes poor.

15 [0010]

In the film of the present invention, it is required that 0.01 to 0.3% by weight, and preferably 0.02 to 0.2% by weight of the inert organic polymer cross-linked particle is contained. When the content is larger than the
20 above-mentioned range, it is not preferable because the scratch resistance becomes poor. Further, when the content is smaller than the above-mentioned range, it is not preferable because the scratch resistance becomes poor. Further, when the content of the inert organic polymer cross-linked particles in the film is within the
25 above-mentioned range, it is more preferable because the scratch resistance of the film becomes better by using

2 or more of particles having the average particle diameter within the range of the present invention.

[0011]

5 The heat-resistance temperature of the inert organic polymer cross-linked particle used in the present invention is preferably 380°C or more from the viewpoint of evading a trouble at extrusion-molding of a film.

[0012]

10 The polymerization of the inert organic polymer cross-linked particle used in the present invention is obtained by a general emulsion polymerization. For example, emulsion polymerization of styrene and divinyl benzene with a polymerization initiator is carried out, the degree of cross-linking of the particles can be changed by changing the composition of styrene and divinyl benzene, and
15 particles having different particle hardness are obtained.

In the present invention, the cross-linking agent is desirably a copolymer particle in which it is added by 2% by weight or more to be polymerized. On the other hand,
20 as the cross-linking agent of the cross-linked polymethyl methacrylate, divinyl benzene, ethyleneglycol dimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate and the like are used, and ethyleneglycol dimethacrylate is preferably used.

25 [0013]

The biaxially oriented polypropylene film of the present invention is a film obtained by melt-extruding a PP chip

containing the inert organic polymer cross-linked particle in a sheet shape, stretching to biaxial directions, and bestowing molecular orientation. As the constitution, a mono-layer film or a complex film which laminated PP containing the inert organic polymer cross-linked particle in at least one side of the polypropylene film, and the like can be exemplified. In case of the complex film, the thickness of laminated layer is preferably 0.5 to 3 μm .

[0014]

The average surface roughness of the film of the present invention is not specifically limited, and when it is within the range of 0.02 to 0.08 μm , it is preferable because the scratch resistance becomes further better. [0015] The coefficient of static friction of the film of the present invention is not specifically limited, and when it is within a range of 0.3 to 0.7, it is preferable because the scratch resistance becomes further better.

[0016]

The II of the biaxially oriented polypropylene film of the present invention is preferably a range of 85 to 99%, and more preferably 90 to 98%. Further, the degree of orientation of a film (ΔN) indicated by the formula (1) below is preferably a range of 0.008 to 0.014 from the viewpoint of the scratch resistance, and more preferably

$$0.009 \text{ to } 0.012. N = (N_{MD} + N_{TD})/2 - N_{ZD} \quad (1)$$

N_{MD} = refractive index to a longitudinal direction

N_{TD} = refractive index to a width direction

N_{ZD} = refractive index to a thickness direction

[0017]

Since a polypropylene is hydrophobic which is different from other polymers (for example, polyethylene terephthalate) and crystallization speed is rapid, the particles preferably used in the present invention are cross-linked particles prepared from a polymer hardly crystallized, and preferably particles having a hydrophilic particle surface (polar groups such as a hydroxyl group, a carboxyl group and the like are hardly contained). Further, since the stretch size magnification of a polypropylene is large, cross-linked particles which have elasticity enough to deform (for example, deforming in an elliptical shape) the particles at stretch step and has a comparatively large particle diameter are preferably used in a production process of making a biaxially oriented film.

[0018]

Then, the production process of the film of the present invention is illustrated. Firstly, as a method of letting a fixed PP contain the inert organic polymer cross-linked particle, a method of mixing the powder of the cross-linked particle in a PP and melt-mixing the mixture using a twin-screw extruder and the like, or a method of melt-mixing using a vent-type twin-screw extruder, for example, a method of firstly feeding a PP to an extruder, then feeding

a fixed amount of a dispersion solution (as a solvent, for example, water, an organic solvent such as ethylene glycol or the like, and the like) of a powder of the cross-linked particle from another injection vent, and melt-mixing the mixture while removing the solvent under vacuum, can be used. In order to produce the film of the present invention, a method of using a vent-type twin-screw extruder is preferable.

[0019]

Further, as a method of adjusting the content of the particle, it is preferable for enlarging the effect of the present invention that a method of diluting a high concentration master pellet in which the concentration of particle is about 0.2 to 1.0% by weight, at preparing a film, is used.

[0020]

Then, the PP chip is fed to an extruder, passed through a filtration filter, then melt-extruded at a temperature of 260 to 320°C from a slit mouthpiece, and solidified by cooling to obtain a not-stretched film. Further, when a complex film is made, the PP chip containing the particle of the present invention and another PP chip are fed to separate extruders, melted by heating, then united in a short tube or a mouthpiece so as to be the PP of the present invention/the another PP, or the PP of the present invention/the another PP/the PP of the present invention, extruded from the slit mouthpiece, and solidified by

cooling to obtain a not-stretched film.

[0021]

Then, the not-stretched film is biaxially stretched, and biaxially oriented. As the extension method, a successive
5 twin-axis extension method, or a spontaneous twin-screw extension method can be used. As successive extension method, the not-stretched film is firstly heated at a temperature of 90 to 140°C, extended to a longitudinal direction by 4 to 7-fold, then cooled, successively
10 conducted to a tenter-type stretcher, heated at a temperature of 100 to 160°C, stretched to a width direction by 8 to 12-fold, then heat-treated at a temperature of 100 to 160°C to be released and cooled.

[0022]

15 [Action]

In the film of the present invention, it is deduced to obtain the effect that the characteristics of the organic polymer cross-linked particle are revealed to utmost by containing a fixed amount of the organic polymer
20 cross-linked particle having a fixed particle diameter, the scratch resistance of the film surface is improved, and the particle contained drops hardly away.

[0023]

[Example]

25 The characteristic values of the present invention are measured according to the following measurement methods.

(1) Average particle diameter of particles

Particles are exposed by removing a PP from a film by a low temperature plasma calcination treatment method (for example, PR-503 type manufactured by Yamato Chemical Co., Ltd.). As the treatment condition, a condition in which the PP is calcinated but the organic polymer cross-linked particle is not damaged is selected. The exposed particles are observed by a SEM (scanning electron microscope), the image (the shades of light formed by the particles) of the particles is linked with an image analyzer (for example, QTM-900 manufactured by Cambridge Instrument Co., Ltd.), numerical treatments are carried out by the particle numbers of 5000 or more while changing observation spots, and a number average diameter D determined thereby is referred to as an average particle diameter.

$$D = \sum D_i / N$$

wherein D_i is a diameter equivalent to a circle of the particles, and N is numbers.

[0025]

(3) Content of particles

Particles are separated by a solvent which dissolves a PP and does not dissolve the organic polymer cross-linked particle, and a ratio (% by weight) to the total weight of a film is referred to as a content of particles. In case of a complex film, a ratio of a laminated thickness of a film is preliminarily measured by SEM observation, and is converted to the particle concentration of the

laminated portion.

[0033]

Then, the present invention is illustrated according to Examples.

5 Examples 1 to 5, Comparative Examples 1 to 5

PP chips obtained by preliminarily melt-mixing a homo PP having an intrinsic viscosity of 2.25dl/g (II = 97%, MFI = 1.5g/10min.) with the particles changing the kind, average particle diameter, and the content as shown in
10 Table 1, were prepared. Each of the chips was fed to an extruder, melt-extruded at a temperature of 280°C, molded into sheet shape using a slit mouthpiece, then it was wound up on a casting drum having a surface temperature of 40°C, and cooled and solidified while blowing pressured air from
15 a slit air nozzle to obtain a not-stretched film.

[0034]

The not-stretched film was heated to a temperature of 130°C through a heating roll, stretched to a longitudinal direction by 5-fold, and cooled. Successively, the
20 stretched film was heated to a temperature of 160°C using a tenter, stretched to a width direction by 9-fold, successively, thermally fixed while releasing 8% to a width direction at a temperature of 160°C, and cooled to obtain a biaxially oriented polypropylene film having a film
25 thickness of 20 μ m. The characteristics of the film obtained were as in Table 1.

[0035]

Example 6

The chip in Example 3 and the chip in Comparative Example 1 were fed to separate extruders, melted by heating, united in a short tube part, and then molded in a sheet shape at a slit vent to obtain a layer containing the particle/a layer not adding the particle/ a layer containing the particle. The sheet was biaxially stretched and treated by heating in like manner as in Example 1 to obtain a biaxially oriented polypropylene complex film having a film thickness of $20\mu\text{m}$. The characteristics of the film were as in Table 1.

[0036]

Example 7

A PP chip obtained by compounding a PP having an II of 99.5% (MFI = 5g/10min.) with 3.0% by weight of an ethylene-propylene copolymer (copolymerization amount of propylene = 20% by weight) and 0.03% by weight of a cross-linked polystyrene having an average particle diameter of $2\mu\text{m}$ was prepared, and a not-stretched complex film was obtained in like manner as in Example 1. The sheet was heated to a temperature of 130°C through a heating roll, stretched to a longitudinal direction by 5-fold, and cooled. Successively, a biaxially oriented polypropylene complex film having a film thickness of $20\mu\text{m}$ was obtained in like manner as in Example 6. The laminated thickness of a layer containing the particle was made as $1.5\mu\text{m}$. The characteristics of the film were as in Table 1.

[0037]

As shown in Table 1, it was found that the film within the scope of the present invention betters both the lubricity and scratch resistance of film surface without deteriorating the transparency of the film (Examples 1 to 5). Further, in case of being laminated on both sides of a PP, the effect is great (Example 6). In particular, Example 7 could adequately reveal the compounding effect of the particle and obtain a film excellent in scratch resistance.

[0038]

However, Comparative Example 1 is a film in which the particles are not added, it is not preferable because the slip property of the film becomes poor and a trouble during processing become easy to occur. Further, Comparative Examples 2-5 in which any of the kind, particle diameter and content of the particle contained is beyond the range of the present invention, are not preferable because of not satisfying a scratch resistance of the film.

[0039]

	Property of particle			Film Haze (%)	Average surface roughness Ra (μm)	Coeffic- ient of friction of film	Scratch resist- ance of film	DSC iso- thermal curve (min)	II of film	Orientation degree of film
	Kind	Average diameter	Content (wt%)							
Example 1	PS*	1.2	0.05	1.2	0.024	0.58	○	-	96	0.0124
Example 2	PS*	2.0	0.05	1.0	0.028	0.54	○	12.5	-	-
Example 3	PS*	2.0	0.075	1.1	0.030	0.52	○	-	-	-
Example 4	PS*	2.0	0.03	1.0	0.048	0.50	○	-	-	-
	Mix	5.0	0.02							
Example 5	PMMA*	2.0	0.05	1.1	0.028	0.56	○	11.8	-	-
Example 6	PS*	2.0	0.075	0.9	0.026	0.55	○	-	-	-
Example 7	PS*	2.0	0.03	1.4	0.035	0.50	◎	-	97	0.0111
Co-Ex 1	-	-	-	0.6	0.016	0.96	△	11.0	96	0.0128
Co-Ex 2	PS*	2.0	0.350	6.2	0.032	0.45	X	-	-	-
Co-Ex 3	PS*	8.0	0.050	3.5	0.132	0.43	X	-	-	-
Co-Ex 4	Silica*	2.0	0.050	1.8	0.042	0.62	X	7.8	-	-
Co-Ex 5	zeolite	2.0	0.050	1.6	0.032	0.56	X	7.6	-	-

PS*:Crosslinked PS, PMMA*:Crosslinked PMMA, Silica*: Synthetic silica

Crosslinked PS; Styrene-divinylbenzene(5 mol%) copolymer particle

Crosslinked PMMA; methymethacrylate-ethyleneglycoldimethacrylate(5 mol%) copolymer particle

[0039]

[Effect of the Invention]

According to the present invention, matters which can overcome severe processing and use conditions in various use fields were obtained by making biaxially oriented films good in abrasion resistance (particularly scratch resistance) in film processing step by specifying the ranges of an average diameter of inert organic polymer crosslinked particles and added amount thereof. Further, the transparency of the film became difficult to be damaged because of improvement of scratch resistance. Used fields of the film of the present invention are not particularly restricted, but the film is particularly useful as a film for packaging and for print laminating.